#### (12) DEMANDE INJERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

## (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international





(43) Date de la publication internationale 15 janvier 2004 (15.01.2004)

### PCT

## (10) Numéro de publication internationale WO 2004/005197 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C02F 1/48

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002055

(22) Date de dépôt international : 2 juillet 2003 (02.07.2003)

(25) Langue de dépôt :

francais

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité : 5 juillet 2002 (05.07.2002) 02/08455 FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): COM-MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): SCHRIVE, Luc [FR/FR]; 13 rue de Pierrelatte, F-30130 PONT SAINT ESPRIT (FR). NOUVEL, Philip [FR/FR]; 342 allée des Jonquilles, Quartier "Serre", F-26740 SAUZET (FR). GRASMICK, Alain [FR/FR]; 265, chemin de l'Aire des Masques, F-34980 MONTFERRIER-sur-LEZ (FR).

(74) Mandataire: RICHARD, Patrick; c/o Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

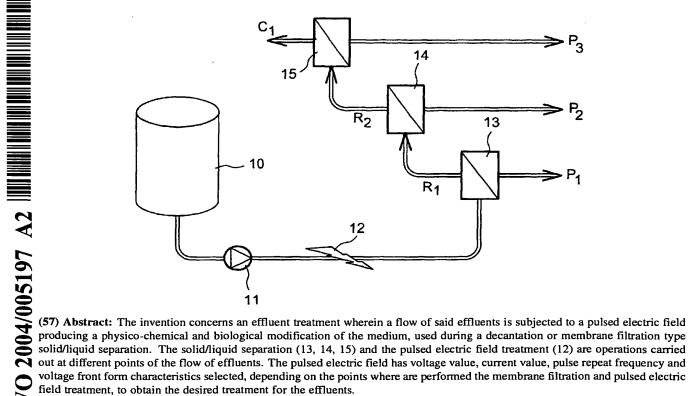
(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: EFFLUENT TREATMENT COMBINING SOLID/LIQUID SEPARATION AND PULSED ELECTRIC FIELDS

(54) Titre: TRAITEMENT D'EFFLUENTS ASSOCIANT SEPARATION SOLIDE/LIQUIDE ET CHAMPS ELECTRIQUES **PULSES** 



voltage front form characteristics selected, depending on the points where are performed the membrane filtration and pulsed electric field treatment, to obtain the desired treatment for the effluents.





eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

#### Publiée :

 sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(57) Abrégé: L'invention décrit le traitement d'effluents dans lequel un flux desdits effluents est soumis et à un champ électrique pulsé responsable d'une modification physico-chimique et biologique du milieu, mise à profit lors d'une opération de séparation solide/liquide de type décantation ou filtration membranaire. La séparation solide/liquide (13, 14, 15) et la soumission à un champ électrique pulsé (12) sont des opérations effectuées à des endroits différents du flux d'effluents. Le champ électrique pulsé présente des caractéristiques de valeur de tension, de valeur de courant, de fréquence de répétition des impulsions et de forme du front de tension choisies pour, en fonction des endroits où sont effectuées les opérations de filtration membranaire et de soumission à un champ électrique pulsé, obtenir le traitement désiré des effluents.

WO 2004/005197

1 CEL/FR2003/002055

1

# TRAITEMENT D'EFFLUENTS ASSOCIANT SEPARATION SOLIDE/LIQUIDE ET CHAMPS ELECTRIQUES PULSES

#### DESCRIPTION

5

10

15

20

25

30

#### DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé et une installation de traitement d'effluents utilisant des champs électriques pulsés dont l'effet est la modification physico-chimique et biologique d'un milieu aqueux, mis à profit dans la filtration par membranes.

Les besoins en eau en France (eau de consommation humaine. eaux industrielles, agricoles) représentent 700 m³/an par habitant. consommation humaine est de l'ordre de 300 l/jour et habitant. Les besoins en eau d'une ville nécessitent un traitement en amont et en aval.

De ce fait la gestion de l'eau figure parmi les grands enjeux actuels, et ceci à trois niveaux différents:

- la ressource amont ;
- le traitement de l'eau avant utilisation, dont une grande partie concerne la consommation humaine (pour simplifier on peut utiliser le terme "potabilisation");
- le traitement des rejets sur l'environnement. Il s'agit classiquement des rejets aqueux des stations de traitement ainsi que des boues résiduaires. D'une façon plus large, ce dernier point inclut les traitements d'eau avant réutilisation (ou traitements tertiaires) souvent pour des usages

10

15

agricoles ou industriels.

L'eau étant le solvant de la vie, les organismes naturels y prolifèrent. Parmi ceux ci, un certain nombre sont pathogènes (bactéries, levures, parasites), ou vont abriter des organismes pathogènes (amibes) ou bien vont permettre à des virus de se développer dans des cellules hôtes.

Dans certains cas, ce sont les composés métaboliques des micro-organismes qui peuvent être pathogènes (toxines de cyanobactéries).

Ou encore, ce sont des composés chimiques, naturels (dérivés de l'azote) ou anthropiques (arsenic, mercure, résidus d'insecticides, résidus d'antibiotiques) qui peuvent être la source de problèmes de santé.

Ces composés sont de tailles et de compositions différentes. Les tailles peuvent être de quelques millimètres pour certains parasites (ascaris lombricoïdes, anguillula intestinalis), de l'ordre de 20 quelques dizaines de micromètres pour leurs œufs ou les amibes (50 µm), quelques micromètres pour les bactéries et les champignons (0,3 µm pour la plus dimension de pseudomona diminuta), quelques nanomètres pour les virus (25 mm pour le virus de poliomyélite), et de l'ordre du nm pour les plus petits 25 dissous. composés Les microorganismes peuvent trouver sous forme sporulée, fortement résistante aux agressions extérieures. La pathogénicité due organismes biologiques (par opposition aux composés 30 chimiques) tient une place importante notamment en raison de l'aspect reviviscent de la plupart des

bactéries. Cet aspect est particulièrement important lorsqu'il concerne des sujets immunodéprimés, avec des espèces telles que les kystes de protozoaires comme Cryptosporidium parvum.

Afin de favoriser la compréhension de ce 5 document, le lecteur est averti du risque de confusion entre la membrane biologique d'un micro-organisme et la séparatrice du procédé de membrane filtration. premier terme fait explicitement référence la 10 membrane plasmique constituée d'une double lipidique. Le deuxième terme sera qualifié de membrane "procédé", ou membrane de filtration, ou membrane filtrante, ou bien sans précision supplémentaire dans le terme "couplage membranes /CEP".

15

20

25

### ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Les traitements conventionnels de l'eau couvrent l'ensemble des flux d'eau potable, d'eaux de rejets, ou des boues issues des traitements conventionnels afin de respecter les normes édictées

Chronologiquement, il s'agit d'éliminer la fraction particulaire (composés dont la taille est supérieure au micromètre), colloïdales (quelques dizaines de nanomètres), puis la fraction soluble. Ces étapes correspondent respectivement aux :

- prétraitements (dégrillage, désablage, déshuilage, tamisage),
- traitements de clarification (coagulation, floculation, flottation),
- désinfection (chimique ou physique),
  - traitements de finition (élimination des

10

15

20

25

30

micro-polluants par oxydation, adsorption sur charbon actif nanofiltration, etc).

Concernant la potabilisation, le traitement habituel est constitué de traitements physiques (dégrillage, filtration sur sable, etc.), physicochimiques (coagulation, floculation), complétés d'une étape de finition dont le but est d'éviter reviviscence de micro-organismes ou l'élimination des molécules organiques solubles : chloration, ozonation, oxydation par le peroxyde d'hydrogène, rayonnement ultra-violet, nanofiltration, adsorption sur charbon actif.

Une tendance émergente favorise un traitement séparatif total (par osmose inverse) obtenir une eau parfaitement purifiée, reconstituer en finale une eau de qualité alimentaire par adjonction des sels et oligo-éléments. C'est le cas des techniques "d'eaux bouteille" dont la demande est en forte croissance tant dans les pays développés (pour des raisons de "confort" gustatif) que dans les pays émergents (pour des raisons sanitaires d'ordre microbiologique).

Dans le domaine des eaux de rejets, le but essentiel des techniques mises en jeu est d'obtenir une concentration en composés pathogènes, de matières en suspension et en composés solubles compatible avec le milieu récepteur. Pratiquement, on met en œuvre des techniques permettant un abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) tel que la DCO résiduelle soit inférieure à 80 ou 100 mgL<sup>-1</sup> ou un abattement de la demande biologique en oxygène (DBO) tel que la DBO<sub>5</sub>

10

15

20

زر



soit inférieure à 20 mgL-1.

Les techniques les plus classiques sont les traitements biologiques aérobies (oxydation ultime des composés dissous, par exemple de type glucidique sous forme de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O) et anaérobies (fermentation en l'absence d'oxygène dont le dernier stade est un dégagement de méthane). Dans les deux cas, il s'agit de processus de dégradation de la matière organique par une biomasse bactérienne mettant en œuvre des réactions d'oxydo-réduction catalysées par des enzymes spécifiques.

En ce qui concerne les eaux résiduaires subissant un traitement tertiaire, la bactériologique est habituellement moins drastique que celle concernant l'eau potable du fait que cette eau ne pas directement ingérée. Néanmoins, perspective d'une réutilisation de l'eau, les règles deviennent drastiques à l'instar du "title 22" Californie (dans les eaux réutilisables l'agriculture, 22 coliformes par litre sont tolérés) et les procédés impliqués sont de plus en plus similaires aux procédés de potabilisation.

Dans le domaine des boues, 22 kilogrammes de matière sèche sont produits annuellement par équivalent-habitant (soit plus d'un million de tonnes par an en France) provenant du traitement des eaux résiduaires urbaines ou industrielles. A l'origine, les boues sont une suspension extrêmement liquide dont la teneur en matière sèche est de 0,5 à 5 %. Ces boues peuvent être hydrophiles (c'est la majorité) ou hydrophobes, d'origine physique ou biologique selon le

10

15

traitement dont elles sont issues.

Globalement les boues contiennent de la matière minérale, de la matière organique provenant du catabolisme cellulaire, et des organismes pathogènes parasites (bactéries, œufs d'helminthes). La difficulté est de produire des boues stabilisées, (siccité: de 15 à 30 %, non fermentescibles) et hygiénisées (la concentration des organismes pathogènes est réduite à des niveaux très bas, respectant les normes du Ministère de la Santé, notamment en salmonelles, œufs d'helminthes, entérovirus).

Lorsque l'effluent initial contient beaucoup de colloïdes et de matières en suspension, un traitement physique de coagulation est utilisé. En finale, la charge en boues est augmentée (par rapport à la matière entrante), du fait de l'ajout d'additifs de coagulation : polymères spécifiques, métaux trivalents (Al, Fe) sous forme d'hydroxydes ou de chlorures.

Lorsque la matière dissoute 20 majoritaire, le traitement biologique est préféré. Les traitées contiennent boues alors des résidus biologiques mais une grande partie la de entrante est oxydée sous forme d'eau et de gaz. La quantité de boue est habituellement inférieure à la 25 charge entrante. En moyenne (charge entrante moyenne ou forte, pour une DBO résiduelle de 25 à 40 mgL-1), la production de boues est 1/2 ou 1/3 de la masse de DBO entrante exprimée en kg DBO<sub>5</sub>/m³j. Mais ceci fortement des performances globales du traitement, notamment de l'avancement des réactions d'hydrolyse 30 enzymatiques exocellulaires qui permettent

25

30

l'assimilation la plus complète possible des composés dissous par les réactions enzymatiques endocellulaires.

Pour évaluer les avantages inconvénients différentes des technologies, les paramètres de consommation énergétique, de consommation 5 d'additifs (traitements physico-chimiques) essentiels. Egalement, l'efficacité des différentes techniques est à comparer (par exemple : abattement microbien) au regard des risques incidentels liés à 10 l'utilisation de telle telle technique ou exemple : panne d'un chloromètre ou rupture membrane de filtration), ou encore au regard des sousproduits indésirables éventuels (dérivés chlorés lors l'utilisation du chlore, bromés suite à 15 traitement d'ozonation en présence de brome ; ces produits sont habituellement regroupés l'appellation DBP's : "Disinfection By-Products").

La chloration finale est la technique la moins chère mais certains microorganismes résistent à ce traitement, tels les Cryptosporidium. Par ailleurs, ce traitement n'est conseillé qu'en fin de traitement pour ne pas former de "DBP".

L'ozonation pose le problème de l'élimination résiduelle de cet oxydant. Son action reste limité par rapport aux kystes de Cryptosporidium. Certains DBP peuvent aussi se former.

Les technologies par UV sont efficaces du fait de l'efficacité du rayonnement sur l'ADN des micro-organismes, ainsi que sur l'ARN des virus. La difficulté est de s'assurer que tout le flux de liquide est effectivement soumis à une dose de rayonnement

minimale. Ce problème est résolu si le réacteur UV ne contient pas de court-circuit. La dose est alors calculée par l'utilisation de modèles complexes prenant en compte la géométrie du réacteur, le type de lampes, leur vieillissement, le flux de liquide à traiter, les caractéristiques de celui-ci, notamment la transmittance au rayonnement. Ces traitements sont souvent la dernière étape après l'élimination des matières en suspension (MES) et de la turbidité.

- 10 En ce qui concerne les membranes filtration, leur avantage est de rassembler plusieurs fonctions selon le seuil de coupure utilisé : élimination des matières en suspension, microorganismes, de la turbidité, des composés dissous. 15 réfère à l'abattement en organismes pathogènes, les membranes présentent les meilleures performances dès que le seuil de coupure est en deçà de microfiltration. Néanmoins, les risques relarguage de microorganismes n'est pas rigoureusement maîtrisé d'où l'absence d'agrément par le Ministère de 20 la Santé. Des tests d'intégrité des membranes de filtration sont obligatoires pour se prémunir de tels désagréments.
- Malheureusement, l'inconvénient essentiel

  des membranes de filtration est leur sensibilité au
  colmatage, ce qui implique habituellement des prétraitements initiaux, voire plusieurs étapes de
  filtration en série avec des pores de plus en plus
  petits.
- Les systèmes mettant en œuvre des champs électriques pulsés ou CEP ont été développés à grande

CT/FR2003/002055

échelle par la mise au point de systèmes électroniques commutant des puissances instantanées considérables, et dont la fiabilité est élevée. Les nouveaux systèmes électroniques mis au point en France Commissariat à l'Energie Atomique dans le cadre programme d'enrichissement de l'uranium par (cartes à MOS) permettent des impulsions inférieures à microseconde, quasiment sans limitation fréquence.

Le premier domaine d'utilisation est la stérilisation froide des aliments. Cette technique évite la thermo-dégradation de produits alimentaires. Elle ne s'applique qu'aux produits pompables : concentrés de jus de fruits, blancs d'oeuf, liquides divers, etc..

Sur le plan du traitement "de masse" des eaux industrielles, l'utilisation de cette technique est citée en tant que prévention du colmatage biologique (incrustation de mollusques dans tuyauteries) dans les échangeurs des centrales nucléaires. Les centrales nucléaires sont concernées par le traitement des flux des circuits réfrigérants suite à la découverte d'amibes (Naegleria fowleri, Nf) à la centrale de Nogent-sur-Seine en France.

Ces systèmes industriels s'opposent aux micro-systèmes de laboratoires spécialisés dans les manipulations génétiques, existant depuis plusieurs décennies et traitant seulement quelques millilitres.

Les effets classiquement mentionnés sont 30 les effets de poration et mort de la cellule par un effet "condensateur" dû à l'existence d'une double

25

30

couche lipidique isolante au niveau de la membrane plasmique. Des effets probables de résonance moléculaire sont également mentionnés, avec direct sur l'ADN du noyau. Egalement, certaines fonctions biologiques (synthèse du triphosphate d'adénosine ou ATP, pompe à sodium) peuvent être perturbées.

pallier l'inconvénient du colmatage filtration, on membranes de a pensé 10 longtemps à associer une autre force motrice que celle provenant de l'énergie mécanique. C'est le cas de l'énergie électrique. Les exemples d'effets électriques associés à la filtration sont nombreux. En général, la tension est continue, de faible valeur (inférieure à 100 V), les procédés s'inspirant de l'électrolyse ou de 15 l'électrolyse membranaire. Il peut s'aqir électrocoaqulation οù le métal des électrodes (aluminium, fer) est solubilisé et s'associe ioniquement à des colloïdes pour favoriser la 20 coagulation avant filtration.

L'électrofiltration en présence d'un surfactant est décrit comme la superposition d'un champ électrique à une pression transmembranaire. La polarisation de concentration est réduite, décuplant les performances en termes de flux.

Des effets chimiques basés sur la production de peroxyde d'hydrogène à partir l'oxygène atmosphérique dissous sont observés avec une anode en titane recouverte de RuO2. Ce système, appelé électro-peroxydation permettrait d'oxyder les composés chimiques, les particules colloïdales et même

10

15

microorganismes. Ces effets permettraient de réduire la résistance au transfert à l'interface membrane de filtration/solution.

La littérature technique cite le cas de couplage champs électriques pulsés/bioréacteur à membranes (BRM) dans un procédé bi-étagé. Dans le premier étage (champs pulsés) le but est la destruction de composés chlorés (minéralisation du chlore) ou phénoliques contenus dans un flux aérosol, c'est-à-dire majoritairement gazeux et non pas liquide.

Les composés phénoliques passent par une étape intermédiaire d'agrégation par polymérisation du noyau phénolique. Ce pré-traitement accélère la vitesse de biodégradation et donc l'efficacité ultérieure du BRM. On peut se référer à ce sujet à l'article «Pulsed power for advanced waste water remediation» de V.M. Bystritskii et al., 11<sup>th</sup> International Pulsed Power Conference, 1997, pages 79 à 84.

Un couplage champs pulsés/filtration est 20 décrit le traitement des pour boues de station d'épuration. Le brevet américain N° 6 030 538 mentionne la possibilité de diminuer la teneur en eau d'une valeur initiale de 50 % à une valeur finale de 10 à 15 %. Le système combine un chauffage par induction, 25 une filtration en ligne (sous une pression de l'ordre de 70 à 105 bar) et une extrusion des boues séchées à travers des orifices calibrés. Le phénomène décrit est relarguage du liquide intra-cellulaire, ce contribue à l'abaissement de la teneur en eau. Un des 30 paramètres-clés est la concentration en floculant, l'énergie des champs pulsés et l'hydratation des boues.

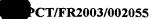
WO 2004/005197

5

10

20

25



En définitive, le procédé permet d'épandre des boues plus sèches et biologiquement inertes.

Les procédés couplant les champs électriques pulsés et la filtration membranaire se révèlent particulièrement intéressants pour les raisons suivantes.

Les effets des champs pulsés sur un effluent sont de nature : biologique (destruction de cellule), physique (accroissement de la taille de composés en solution) et chimique (minéralisation du chlore).

En définitive, un champ électrique pulsé sera bénéfique à une filtration ultérieure, par son effet sur :

- les petites molécules en initiant des réactions radicalaires permettant de dégrader des micropolluants, et d'abaisser la DCO soluble,
  - la fraction colloïdale d'une solution, caractérisée par des charges de surface et formée par des agrégats plus ou moins organisés de molécules, de macromolécules, de débris cellulaires,
    - la rupture de macromolécules, favorisant des réactions d'hydrolyse enzymatiques exocellulaires afin de diminuer la production de boues d'origine biologique,
    - la libération de molécules endoplasmiques ayant un effet coagulant (polysaccharides),
- la destruction ou l'inactivation des microorganismes par éclatement du cytoplasme ou par
   30 action directe sur le noyau cellulaire.

15

20

25



#### EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention a été conçue pour offrir un une nouvelle installation nouveau procédé et traitement d'effluents associant séparation solide/liquide et champs électriques pulsés, ce nouveau cette nouvelle installation étant plus procédé et simples à mettre en œuvre et d'une plus efficacité que les techniques de l'art antérieur.

Le procédé de l'invention est basé sur le 10 couplage de la séparation solide/liquide avec les champs électriques pulsés.

L'association des effets biologique, physique et chimique introduits par les champs électriques pulsés permet de réduire la population cellulaire, de relarguer des substances présentes dans le cytoplasme et d'hydrolyser les macromolécules. Dans conditions, et de façon inattendue, activité ' microorganismes non détruits voient leur biologique augmenter. Les réactions d'assimilation biologique sont alors accélérées, ce qui se traduit par une augmentation du taux de consommation des substances polluantes dissoutes. Par ailleurs, cette augmentation de l'activité biologique s'accompagne d'un cannibalisme entre microorganismes, ce qui entraîne une diminution globale de la biomasse. Enfin, la libération certains composés endo-cellulaire contribue à agréger les matières en suspension et facilite une séparation liquide/solide ultérieure.

L'invention a donc pour objet un procédé de 30 traitement d'effluents dans lequel un flux desdits effluents est soumis à un champ électrique pulsé dont

WO 2004/005197

25

est la modification des caractéristiques physico-chimiques et biologiques mise à profit lors opération de séparation solide/liquide, séparation solide/liquide et la soumission à un champ 5 électrique pulsé étant des opérations effectuées à des endroits différents du flux d'effluents, caractérisé en ce que le champ électrique pulsé est utilisé selon un mode en décharge, c'est-à-dire à simple effet, présente des caractéristiques de valeur de tension, de 10 valeur de courant, de fréquence de répétition des impulsions et de forme du front de tension choisies pour, en fonction des endroits où sont effectuées les opérations de séparation solide/liquide de soumission à un champ électrique pulsé, obtenir le 15 traitement désiré des effluents.

Le champ électrique pulsé peut aussi être utilisé selon un mode en décharge et en charge, c'est-à-dire à double effet.

L'opération de séparation solide/liquide 20 peut être une opération de filtration membranaire (filtration tangentielle, frontale ou semi-frontale) ou une opération de décantation.

Avantageusement, ladite modification des caractéristiques physico-chimiques et biologiques permet l'hydrolyse de substances dissoutes, l'agrégation de colloïdes, la destruction complète ou partielle de microorganismes et l'activation simultanée des microorganismes restants.

Le procédé selon l'invention peut 30 s'appliquer au traitement des effluents et des boues de station d'épuration soit en réacteur à boues activées,

10

15

20

25

30

soit en bioréacteur à membranes.

L'invention a aussi objet pour installation de traitements d'effluents comprenant des moyens pour soumettre un flux desdits effluents à une séparation solide/liquide et des moyens pour soumettre le flux desdits effluents à un champ électrique pulsé dont l'effet est la modification des caractéristiques physico-chimiques et biologiques mise à profit lors de la séparation solide/liquide, les moyens de séparation solide/liquide et les moyens de soumission à un champ électrique pulsé étant disposés à des endroits différents du flux d'effluents, caractérisé en ce que les moyens de soumission à un champ électrique pulsé sont des moyens fonctionnant selon un mode en décharge, à c'est-à-dire simple effet, et présentent caractéristiques de valeur de tension, de valeur de courant, de fréquence de répétition des impulsions et de forme de front de tension choisies pour, en fonction des endroits où sont disposés les moyens de séparation solide/liquide et les moyens de soumission à un champ électrique pulsé, obtenir le traitement désiré des effluents.

Les moyens de soumission à un champ électrique pulsé peuvent être des moyens fonctionnant aussi selon un mode en décharge et en charge, c'est-à-dire à double effet.

Les moyens pour soumettre le flux d'effluents à une séparation solide/liquide peuvent être des moyens de filtration membranaire (filtration tangentielle, frontale ou semi-frontale) ou des moyens de décantation.

Avantageusement, la modification des caractéristiques physico-chimiques et biologiques permet l'hydrolyse de substances dissoutes, l'agrégation de colloïdes, la destruction complète ou partielle de microorganismes et l'activation simultanée des microorganismes restants.

#### BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

- L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages et particularités apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif, accompagnée des dessins annexés parmi lesquels :
- la figure 1 est un schéma électrique d'un 15 circuit affecté à une tête de traitement à simple effet et utilisable par la présente invention,
  - la figure 2 est un schéma électrique d'un circuit affecté à une tête de traitement à double effet et utilisable par la présente invention,
- la figure 3 est un schéma d'une installation de traitement d'effluents selon une première variante de la présente invention,
  - la figure 4 est un schéma d'une installation de traitement d'effluents selon une deuxième variante de la présente invention,
  - la figure 5 est un schéma d'une installation de traitements d'effluents selon une troisième variante de la présente invention,
- la figure 6 est un diagramme montrant 30 l'évolution de la respiration, au cours du temps, d'une



biomasse en phase endogène en fonction de l'augmentation du nombre d'impulsions subi.

17

## DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION DE 5 L'INVENTION

A titre d'exemple, les modes de réalisation décrits ci-dessous porteront sur une séparation solide/liquide obtenue par membrane.

Contrairement aux différents procédés d'électrofiltration (ou électro-membranaires) de l'art 10 antérieur, l'électrode "haut potentiel" dans la mise en œuvre de la présente invention n'est pas à l'intérieur de la membrane filtrante ou n'est pas constituée de la membrane séparatrice elle-même. Cet aspect simplifie la 15 mise en œuvre du procédé. Les membranes standard du commerce peuvent être montées en module sans rajouter une feuille conductrice en vis-à-vis (membrane plane ou spirale) et sans noyau conducteur interne cylindrique).

20 Ceci est dû au fait que les champs domaine ils électriques dans le où sont utilisés produisent des effets physico-chimiques et biologiques la durée est suffisamment longue pour être profitables pendant quelques secondes ou quelques 25 minutes.

amplitudes du champ électrique sont également beaucoup plus élevées. En pratique, effets décrits dans les anciens procédés d'électrosont filtration assez similaires aux phénomènes d'électrolyse οù le paramètre important génération d'un fort courant électrique sous une faible

tension. C'est le nombre d'électrons échangés à cathode qui est prépondérant et non pas la tension qui reste limitée à des valeurs de quelques dizaines ou centaines de volts. Dans le nouveau procédé membrane/CEP proposé, il est important de disposer d'une tension importante (5 à 30 kV) afin de produire un champ électrique intense (5 à préférablement de 10 à 50 kV/cm) dans le but de faire éclater la membrane plasmique des microorganismes.

10 Enfin, fréquence de la répétition impulsions est également un paramètre prépondérant : selon la nature des molécules impliquées dans colmatage, il est possible de régler la fréquence des impulsions aux valeurs pour lesquelles un phénomène de 15 résonance va inactiver le composé (ou la famille de composés) afin de faciliter leur passage dans la membrane "procédé" et réduire les phénomènes colmatage interne, notamment ceux dus à l'adsorption par des effets de charge électrostatique.

Enfin, un autre paramètre important est la forme du front de tension : il est préférable de disposer de systèmes où la montée en tension s'effectue de façon quasi-instantanée, par opposition aux systèmes sinusoïdaux ou lorsque les effets d'inductance sont trop marqués.

L'effet des fronts d'onde est assimilable à une onde de choc, susceptible d'inactiver définitivement le noyau d'une bactérie sans éclatement et relarguage de composés endocellulaires.

Le couplage judicieux des effets modulables des CEP (tension, courant, fréquence, front d'onde), et

10

15

20

de la séparation membranaire permet d'obtenir le traitement désiré des effluents.

19

On peut favoriser au choix la valeur de la tension électrique, du courant, la forme du front d'onde et la fréquence de répétition des impulsions.

Une forte tension permet de faire éclater des cellules et de séparer ou de valoriser ultérieurement les composés internes relargués. Elle permet aussi de s'assurer de la destruction complète des microorganismes et d'éviter leur prolifération sous forme de biofilm sur la surface membranaire.

Le passage d'un fort courant (c'est-à-dire d'un grand nombre d'électrons) permet de transférer des charges à des colloïdes ou des composés chargés afin de les neutraliser puis de les agréger et enfin de pouvoir les séparer facilement par une ségrégation stérique à l'aide de membranes de filtration tangentielles.

Le front d'onde est important lorsque l'on veut inactiver définitivement des bactéries ou autres organismes biologiques pathogènes par action directe sur leur noyau et pouvoir les retenir sur les membranes de filtration sans prolifération possible et sans relarguage de composés métaboliques.

La fréquence de répétition des impulsions 25 intervient par les effets électrocinétiques liés au moment dipolaire de la membrane plasmique. Lorsque les forces électrocinétiques sont supérieures aux forces de cohésion de la double couche lipidique, celle ci se rompt et peut conduire à l'éclatement puis à la mort 30 des microorganismes.

Dans tous les procédés par champs

électriques pulsés divulgués dans l'art antérieur, il apparaît que les utilisateurs ne se soucient que d'un effet de "simple décharge" à travers la tête de traitement, plus précisément à travers la veine du liquide à traiter. Ceci provient du fait que les effets les plus connus consistent à rechercher l'éclatement cellulaire. Les puissances instantanées nécessaires sont très élevées : de l'ordre de plusieurs centaines de MW pendant 1 µs.

10 Habituellement, le passage du courant de la tête de traitement est limité charge dans en insérant en parallèle à la tête de traitement un élément électrique dont l'impédance sera nulle régime continu et élevée en régime transitoire, telle 15 qu'une inductance pure. La figure 1 est le schéma d'un circuit affecté électrique à tête une traitement à simple effet. Le circuit comprend une alimentation continue 1 de 1 à 20 kV et pouvant débiter un courant de 2 à 50 A, un commutateur impulsionnel 2 pouvant basculer d'une position a à une position b, un 20 condensateur 3 et une inductance série 4. La tête de traitement des effluents est référencée 5. comporte une inductance 6 branchée en parallèle. Pour obtenir la charge, le commutateur 2 est sur la position 25 a et la résistance 5 représentant la tête de traitement est shuntée par la présence de l'inductance pure 6. Pour obtenir la décharge, le commutateur 2 est sur la position b et le système de commutation haute puissance constitué par le condensateur 3 et l'inductance 4 30 fournit une décharge dont les caractéristiques sont une tension de 5 à 50 kV et un courant de 500 à 2000 A



pendant 1 µs.

WO 2004/005197

5

10

15

20

25

perspective d'une séparation la membranaire couplée aux CEP, on peut également profiter de l'effet électrique pendant la charge. Ceci peut être réalisé, par exemple, en choisissant de faire passer le courant de charge dans la tête de traitement. Dans ce cas, la tête de traitement est montée seule comme le montre la figure 2 qui est le schéma électrique d'un circuit affecté à une tête de traitement à double effet. Le temps de charge est, en général, de l'ordre de plusieurs dizaines de µs, ce qui permet de respecter le temps nécessaire au transfert de charges et au transfert de matière qui en découle (agrégation colloïdale). Ce temps est en effet plus élevé que le transfert d'électrons puisqu'il faut renouveler les (molécules, colloïdes) à espèces l'interface électrodes. Les caractéristiques de la charge pour la tête de traitement sont une tension de 1 à 20 kV et un 50 A. courant de 2 à Pendant la décharge, caractéristiques sont une tension de 5 à 50 kV et un courant de 500 à 2000 A.

Les avantages du passage d'un courant dans la tête pendant la charge sont d'éviter la polarisation des électrodes, et ainsi de rallonger leur durée de vie, et de permettre de transférer des électrons susceptibles d'agréger des colloïdes favorisant alors le flux trans-membranaire lors de l'étape de filtration.

Au contraire, shunter la tête de traitement 30 pendant la charge va favoriser des conditions de fonctionnement à fréquence élevée (le temps entre deux

25



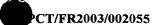
impulsions est réduit), permettant de ce fait la mise en œuvre de fronts de tension très raides.

En conclusion, le procédé de l'invention permet de doubler les effets classiquement envisagés lors de la mise en œuvre des CEP, ces effets étant mis à profit dans l'étape de séparation membranaire.

Le passage d'un fort courant à travers un milieu conducteur s'accompagne d'un champ magnétique plus ou moins intense et plus ou moins localisé 10 susceptible de perturber des signaux électriques. Ce phénomène est mis à profit de façon inattendue au moléculaire. niveau biologique ou On aboutit composés biologiques l'inactivation de spécifiques responsables de l'adhésion des molécules biologiques 15 elles responsable de l'adhésion ou intercellulaire et donc du biofilm sur la membrane de filtration. En outre, d'autres valeurs de fréquence favorisent le passage de certaines molécules ou ions à travers la membrane de filtration, en limitant leur activité chimique et leur propension à former des 20 complexes susceptibles de molécules s'adsorber en profondeur sur la paroi du pore.

applications potentielles de champs électriques pulsés couplés à la séparation membranaire favorisée par la modification des caractéristiques physico-chimiques et biologiques d'un milieu aqueux se situent dans tous les domaines de la séparation solide/liquide d'utilisation et des de membranes filtration:

• traitement de l'eau: réduction du biofilm, diminution du colmatage interne,



décontamination biologique ;

 traitement des effluents : réduction du colmatage externe, oxydation de micro-polluants ;

23

- réacteurs à boues activées, en amont de
   la décantation, grâce à l'activation des microorganismes et à la diminution de la quantité de biomasse;
- bioréacteurs à membranes: étape de préhydrolyse par rupture des macromolécules avant
   filtration;
  - hygiénisation des boues biologiques:
     destruction/éclatement de microorganismes et
     concentration par membranes de filtration;
- production de jus de fruits: éclatement

  15 des membranes cellulosiques (équivalentes pour les
  végétaux à la membrane plasmique) et séparation par
  filtration des fibres et fragments de cellules
  végétales;
- déstabilisation de suspensions ou
   20 d'émulsion eau/huile par accroissement des gouttelettes de la phase dispersée et séparation facilitée des deux phases;
- traitement de phases organiques peu conductrices de l'électricité (par rapport aux phases
   aqueuses; par exemple huiles végétales, minérales, de synthèse, ou solvants organiques apolaires).

La différence des caractéristiques électriques des composés en suspension ou en solution est mise à profit pour agréger les composés les plus conducteurs, et favoriser une filtration couplée.

Selon l'invention, la filtration peut

20

25

24

couvrir différentes gammes: la microfiltration (particules de taille comprise entre 0,1 µm et 10 µm), l'ultrafiltration (molécules de taille comprise entre 0,005 µm et 0,1 µm), la nanofiltration (molécules de taille comprise entre 0,001 µm et 0,005 µm), l'osmose inverse (molécules de taille inférieure à 0,001 µm). Pour ces types de filtration, la force motrice est la pression de transfert, contrairement aux procédés électromembranaires.

Les champs électriques pulsés couvrent la gamme des fréquences de l'ordre de 1 Hz à 100 000 Hz, de préférence de 1 Hz à 10 000 Hz. Le champ électrique peut varier de 1 kV/cm à 100 kV/cm, de préférence de 3 kV/cm à 50 kV/cm. L'effet électrique peut être répété entre 1 et 1000 fois par seconde, de préférence entre 1 et 100 fois. Egalement, seule une partie du flux peut être soumis aux CEP avant traitement par filtration.

Du fait que les transformations caractéristiques physico-chimiques et biologiques sont durables, le couplage membrane(s)/CEP s'effectue de façon légèrement décalée dans le temps. Les CEP peuvent être appliqués entre 0,1 et 1000 secondes avant filtration, par exemple entre 1 et 100 secondes. temps qui s'écoule entre le traitement CEP et filtration provient du temps de séjour t des effluents dans les tuyauteries qui les véhiculent, calculé à partir du rapport du volume V de l'installation entre CEP et membranes et le débit d'alimentation Q des modules membranaires :

t = V/Q.

La figure 3 est un schéma représentant

l'insertion d'un système CEP en amont de la filtration circuit d'alimentation en effluents. effluents proviennent d'un réservoir 10 et sont fournis par l'intermédiaire d'une tuyauterie à l'installation de traitement. En sortie du réservoir 10, une pompe 11 5 la pressurisation et la circulation effluents avec un débit Q. Les effluents sont d'abord soumis à des champs électriques pulsés délivrés par un dispositif CEP 12 avant de parvenir à des systèmes à 10 membrane 13, 14 et 15. Le système à membrane 13 fournit un premier perméat P1 et un rétentat R1 au système à membrane 14. Le système à membrane 14 fournit un deuxième perméat  $P_2$  et un rétentat  $R_2$  au système à membrane 15. Le système à membrane 15 fournit un 15 troisième perméat P3 et un concentrat C1.

Le couplage peut aussi s'effectuer en sens La première étape du procédé est alors la filtration, la deuxième étape consistant traitement par CEP. C'est ce qu'illustre la figure 4 où un système CEP est inséré en aval de la filtration sur 20 le perméat final (désinfection finale) et sur concentrat (hygiénisation de boues biologiques). Les effluents proviennent d'un réservoir 20 et fournis, par l'intermédiaire d'une pompe de 25 pressurisation 21 et d'une pompe de circulation disposées en série, à un système à membrane 23. système à membrane 23 fournit un perméat P4 après passage dans un dispositif CEP 24 et un rétentat qui est partiellement remis en circulation entre les pompes 30 21 et 22. Le système à membrane 23 fournit également un concentrat C2 après passage dans un dispositif CEP 25.

Dans ce cas, on recherche essentiellement un effet désinfectant final après l'étape de filtration, ce qui permet d'utiliser des membranes de filtration non agrées en termes de désinfection (membranes cylindriques, spirales, planes). Les membranes à fibres peuvent également être couplées dispositifs CEP. Dans ce cas, c'est indifféremment le concentrat ou le perméat qui est visé par le traitement CEP à des fins d'hygiénisation.

10 Les traitements CEP et de séparation peuvent également être alternés, notamment dans une de filtration tangentielle où le rétentat circule classiquement plusieurs fois (c'est-à-dire en boucle) à travers la membrane "procédé". C'est qu'illustre la figure 5. Les effluents proviennent d'un 15 réservoir 30 et sont fournis, par l'intermédiaire d'une de pressurisation 31 et d'une pompe circulation 32 disposées en série, à un système à membrane 33. Le système à membrane 33 fournit un 20 perméat P<sub>5</sub> et un rétentat qui est partiellement remis en circulation entre les pompes 31 et 32 après passage dans un dispositif CEP 34. Le système à membrane 33 fournit également un concentrat C3.

Les électrodes du dispositif CEP peuvent présenter les géométries habituelles : planes, concentriques, etc... L'effet recherché est que le champ électrique possède des valeurs suffisantes pour inactiver les différentes espèces en présence et que les pertes de charge hydraulique restent dans des valeurs acceptables par rapport au coût énergétique total.

Un nouveau procédé de traitement de l'eau des effluents couplant les technologies membranes de filtration et les champs électriques pulsés (CEP) est ici divulgué. Les phénomènes mis en œuvre par les CEP concourent à la modification des 5 caractéristiques physico-chimiques et biologiques mise à profit notamment dans la réduction du colmatage membranaire dans toute la gamme des modes de mise en œuvre du procédé où la pression est la force motrice : microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et 10 osmose inverse. Du fait des paramètres réglables des (intensité, tension, fréquence, front d'onde, etc.), ces phénomènes sont potentiellement :

- la réduction du biofilm (éclatement et lyse ou inactivation temporaire de micro-organismes),
  - la destruction partielle des microorganismes et l'activation simultanée des microorganismes restants,
- l'agrégation de colloïdes (transfert de 20 charges électriques' limitant la répulsion électrostatique),
  - une pré-hydrolyse de macromolécules (par rupture des macromolécules),
- une oxydation des micropolluants (par 25 formation de radicaux libres),
  - le maintien en suspension de molécules "incrustantes".

Les traitements d'aliments liquides, de l'eau de boisson, des eaux thermales, des eaux usées ou 30 bien des boues de stations sont des champs d'application potentiels de ce nouveau procédé.

10

15

20

25

30

Parmi les avantages procurés par l'invention, on peut mentionner l'absence d'effets électrolytiques majeurs prouvée par l'absence d'usure des électrodes. L'état de surface des électrodes, après environ 200 heures de fonctionnement, a été étudié à l'aide d'un appareil Nanofocus AG. En particulier, la valeur de la rugosité de surface permet d'affirmer qu'aucune modification n'est intervenue au cours de ces 200 heures de fonctionnement. Ce résultat indique qu'il n'y a pas eu d'attaque chimique ou électrochimique de la surface.

Un autre avantage procuré par l'invention réside dans l'activation instantanée et durable d'une population de microorganismes en phase endogène et l'inactivation d'une population en présence substrat. Dans les deux cas, la mortalité cellulaire la non-reviviscence cellulaire, ce qui est due à signifie que les microorganismes possèdent une capacité de métabolisation pendant toute la durée de leur vie individuelle. Comme les microorganismes restent vivants, ils vont continuer à agir selon deux voies différentes. Ils agissent par excrétion de métabolites facilitant la séparation solide-liquide. Ils agissent aussi par assimilation des composés exogènes dissous, conduisant à un abaissement du niveau de pollution de l'effluent.

Des essais ont été réalisés en circuit ouvert, à 78 Hz (10 impulsions par passage) ou à 780 Hz (100 impulsions par passage). Le taux de destruction cellulaire a été caractérisé par la méthode de numération sur gélose. Il est compris entre 97,2 et

15

20

25

30

99,2% pour l'essai à 78 Hz et égal à 99,97% pour l'essai à 780 Hz. Une inactivation proche de 4 Log est possible pour des valeurs d'énergie de l'ordre de 10  $kWh/m^3$ .

5 La caractérisation de l'activité cellulaire a été réalisée par la méthode de respirométrie.

Concernant l'effet des CEP sur une suspension de levures en phase endogène, un essai (à 78 Hz correspondant à 10 impulsions par passage) a été effectué en mode recyclage afin d'augmenter le nombre de traitements au cours du temps.

La figure 6 est un diagramme montrant l'évolution de la respiration R au cours du temps en fonction du nombre de traitements subis respiration R est donnée en milligrammes d'oxygène par et par minute. La droite 41, interrompus, donne la valeur de la respiration avant traitement, c'est-à-dire la valeur de la vitesse de consommation d'oxygène en phase endogène. La courbe 42 montre l'évolution de la respiration au cours du temps.

remarque que la respiration augmente brutalement dès les premiers traitements. L'augmentation de la respiration est de l'ordre de 4 au cours des 90 premières impulsions. Par la suite elle diminue notablement sans toutefois atteindre la valeur initiale. L'explication la plus plausible est que le choc électrique subi par les levures a pour conséquence relarguage des composés endoplasmiques dans milieu (comme le prouve l'augmentation de (demande chimique en oxygène) du milieu qui passe de 55 mg/l à 70 mg/l). Dans un premier temps les levures

10

15

non lésées réabsorbent ces composés avec pour effet d'augmenter la respiration. Dans un deuxième temps, le nombre de cellules lésées ou détruites augmente provoquant une baisse de l'activité totale de la biomasse.

remarquable L'effet le plus l'activation instantanée et brutale de la biomasse en phase endogène lorsque celle-ci est soumise à un choc électrique. A l'inverse, une population en présence de substrat est choquée momentanément mais retrouve des capacités de métabolisation pendant toute la durée de vie. Néanmoins, dans les cas deux la capacité reproductrice de la biomasse provient uniquement de la fraction non choquée. La fraction choquée (et lysée) est non reviviscente : c'est ce qui apparaît lors des tests de numération sur gélose.

#### REVENDICATIONS

- 1. Procédé de traitement d'effluents dans lequel un flux desdits effluents est soumis à un champ 5 électrique pulsé dont l'effet est la modification des caractéristiques physico-chimiques et biologiques mise profit lors d'une opération de séparation solide/liquide, la séparation solide/liquide et soumission à un champ électrique pulsé étant des 10 opérations effectuées à des endroits différents du flux d'effluents, caractérisé en ce que le champ électrique pulsé est utilisé selon un mode en décharge, c'est-àdire à simple effet, et présente des caractéristiques de valeur de tension, de valeur de courant, 15 fréquence de répétition des impulsions et de forme du front de tension choisies pour, en fonction des endroits οù effectuées sont les opérations de séparation solide/liquide et de soumission à un champ électrique pulsé, obtenir le traitement désiré des 20 effluents.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le champ électrique pulsé est utilisé selon un mode en charge et en décharge, c'està-dire à double effet.
- Procédé selon la revendication 3. caractérisé en ce que l'opération séparation de 30 solide/liquide est une opération de filtration membranaire.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la filtration est d'un type choisi parmi la filtration tangentielle, la filtration frontale et la filtration semi-frontale.

5

- 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération de séparation solide/liquide est une opération de décantation.
- 10 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite modification des physico-chimiques caractéristiques et biologiques l'hydrolyse permet de substances dissoutes, l'agrégation de colloïdes, la destruction complète ou partielle de microorganismes et l'activation simultanée 15 des microorganismes restants.
- 7. Application du procédé selon la revendication la au traitement des effluents et des
   20 boues de station d'épuration soit en réacteur à boues activées, soit en bioréacteur à membranes.
- 8. Installation de traitements d'effluents comprenant des moyens pour soumettre un flux desdits effluents à une séparation solide/liquide et des moyens pour soumettre le flux desdits effluents à un champ électrique pulsé dont l'effet est la modification des caractéristiques physico-chimiques et biologiques mise à profit lors de la séparation solide/liquide, les moyens de séparation solide/liquide (13, 14, 15; 23; 33) et les moyens de soumission à un champ électrique

33

pulsé (12 ; 24, 25 ; 34) étant disposés à des endroits différents du flux d'effluents, caractérisée en ce que les moyens de soumission à un champ électrique pulsé sont des moyens fonctionnant selon un mode en décharge, c'est-à-dire à 5 simple effet, et présentent caractéristiques de valeur de tension, de valeur de courant, de fréquence de répétition des impulsions et de forme de front de tension choisies pour, en fonction des endroits où sont disposés les moyens de séparation solide/liquide et les moyens de soumission à un champ 10 électrique pulsé, obtenir le traitement désiré des effluents.

- 9. Installation selon la revendication 8, 15 caractérisée en ce que les moyens de soumission à un champ électrique pulsé (12 ; 24, 25 ; 34) sont des moyens fonctionnant selon un mode en charge et en décharge, c'est-à-dire à double effet.
- 20 10. Installation selon la revendication 8, caractérisée en ce que les moyens pour soumettre le flux desdits effluents à une séparation solide/liquide sont des moyens de filtration membranaire.
- 25
  11. Installation selon la revendication 10, caractérisée en ce que les moyens de filtration (13, 14 15; 23; 33) sont d'un type choisi parmi des moyens de filtration tangentielle, des moyens de filtration frontale et des moyens de filtration semi-frontale.
  - 12. Installation selon la revendication 8,

caractérisée en ce que les moyens pour soumettre le flux desdits effluents à une séparation solide/liquide sont des moyens de décantation.

5

10

13. Installation selon la revendication 8, caractérisée en ce que ladite modification des caractérisques physico-chimiques et biologiques permet l'hydrolyse de substances dissoutes, l'agrégation de colloïdes, la destruction complète ou partielle de microorganismes et l'activation simultanée des microorganismes restants.

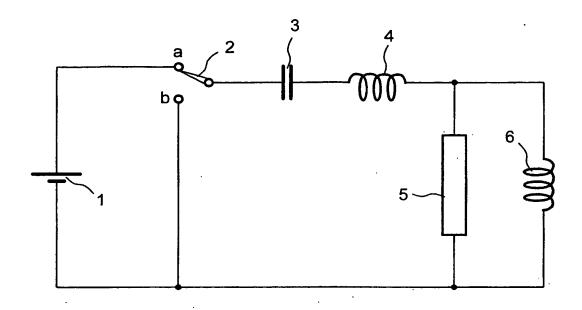


FIG. 1

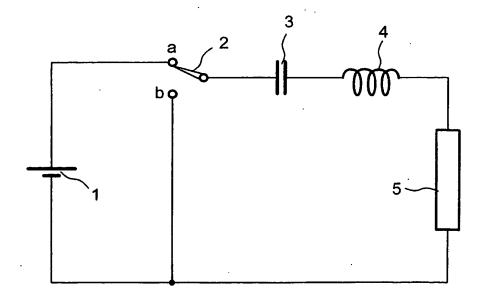
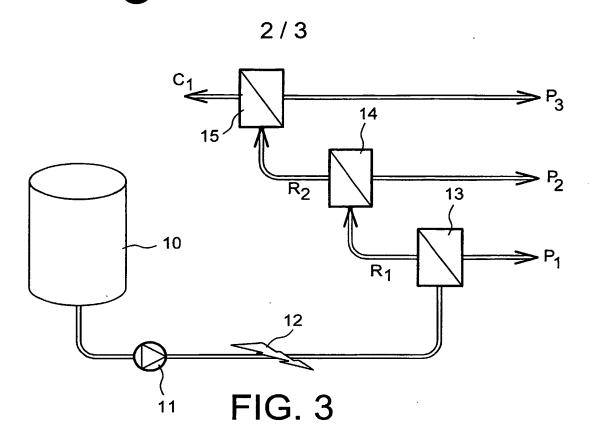


FIG. 2



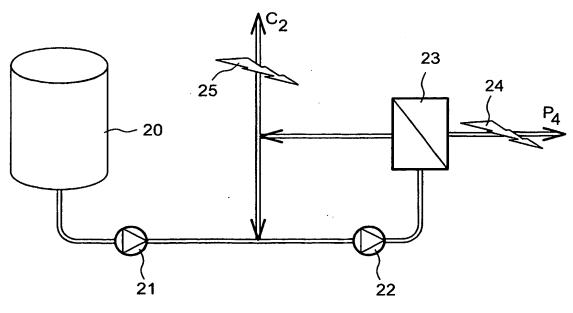


FIG. 4

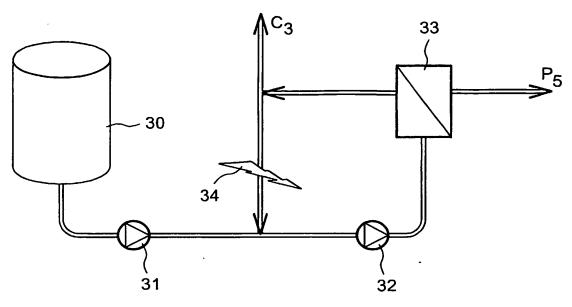


FIG. 5

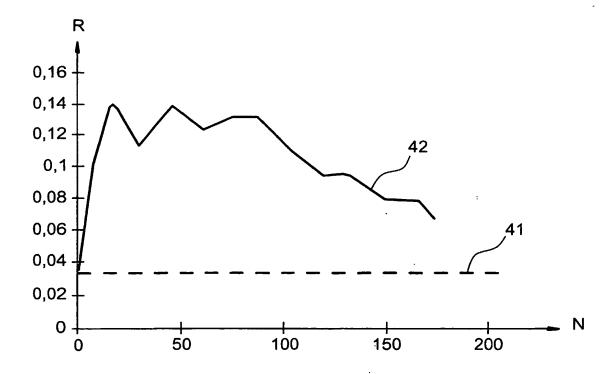


FIG. 6